

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01134577 **Image available**
LOW TEMPERATURE CURING WATER AND OIL REPELLENT

PUB. NO.: 58-071977 [JP 58071977 A]

PUBLISHED: April 28, 1983 (19830428)

INVENTOR(s): MATSUO HITOSHI
 YAMAGISHI NOBUYUKI
 HAYASHI TAKAO

APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 56-168583 [JP 81168583]

FILED: October 23, 1981 (19811023)

ABSTRACT

PURPOSE: The titled water and oil repellent, consisting of a polymerizable compound having a polyfluoroalkyl group and a specific copolymer containing a polymerizable compound containing a polyfluoroalkyl group and a crosslinkable monomer, and capable of exhibiting a high water and oil repellency by curing at low temperatures due to the improved film-forming properties.

CONSTITUTION: A water and oil repellent containing a copolymer having $\leq 30,000$ molecular weight and ≤ 0.1 intrinsic viscosity (η_{sp}/c), and containing (A) preferably 50-80wt% polymerizable compound containing a polyfluoroalkyl group, preferably a compound of formula I ($R^{(sup f)}$ is perfluoroalkyl of $C^{(sub n)}F^{(sub 2n+1)}$; $R^{(sup 1)}$ is H or methyl; $R^{(sup 2)}$ is alkylene of $-C^{(sub m)}H^{(sub 2m)}-$; (n) is a positive integer 5-16; (m) is a positive integer 1-10), (B) preferably 2-5wt% crosslinkable monomer, preferably N-methylolacrylamide of formula II ($R^{(sup 1)}$ is H or methyl), and (C) preferably 10-30wt% another copolymerizable monomer, e.g. ethylene or vinyl acetate.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—71977

⑪ Int. Cl.³

C 09 K 3/18

// C 08 F 20/22

D 06 M 15/38

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7229—4H

7308—4J

7107—4L

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月28日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 低温キユア型撥水撥油剤

横浜市旭区鶴ヶ峰 2—59—1

⑮ 特 願 昭56—168583

⑯ 出 願 昭56(1981)10月23日

⑰ 発 明 者 松尾仁

横浜市緑区大熊町39大倉山陽光

ハイツ418

⑱ 発 明 者 山岸展幸

⑲ 発 明 者 林孝雄

逗子市逗子 7—13—9

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1

番 2 号

㉑ 代 理 人 弁理士 内田明

外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

低温キユア型撥水撥油剤

2. 特許請求の範囲

1. ポリフルオロアルキル基を含む重合しうる化合物および架橋性単量体を構成単位として含有する共重合体からなり、該共重合体の分子量が 3 0 0 0 0 以下、極限粘度 [η] で 0.1 以下であることを特徴とする撥水撥油剤。

2. ポリフルオロアルキル基を含む重合しうる化合物が一般式 $CF_2=CF^1COOR^2R^3$ (式中 R^1 は C_nF_{2n+1} で表わされるパーフルオロアルキル基、 R^2 は $-C_mH_{2m}-$ で表わされるアルキレン基を示し、 n は 5 ~ 16 の正の整数、 m は 1 ~ 10 の正の整数である) で表わされる化合物である特許請求の範囲第 1 項記載の撥水撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリフルオロアルキル基を含有す

る特定共重合体からなる低温キユアリングで高い撥水撥油性を発揮する新規な撥水撥油剤に関する。

従来よりポリフルオロアルキル基(以下、PFA 基と略記することがある)を含有する種々の共重合体からなる撥水撥油剤は良く知られている。そして、PFA 基を含む重合しうる化合物と共重合させる他の各種モノマーとして種々のものが提案されている。

本発明者の検討によれば、従来の撥水撥油剤は、一般的には繊維処理において通常の 150℃ 以上のキユアリング条件で高い性能を示すが、100℃ 以下の低いキユアリング温度では同様の性能を発揮し難いという難点が認められる。

本発明者は、前記問題点の認識に基づいて、種々の研究、検討を重ねた結果、種々のモノマーを共重合させた PFA 基含有共重合体の分子量を制御することにより、繊維などの表面でフィルム化する過程で容易に造膜するものとなし得ることを見出した。そして、かかる造膜性の向上

(2)

により、低温キュアリングによつても高い性能発揮が可能であることを見出した。

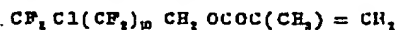
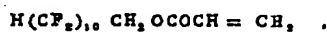
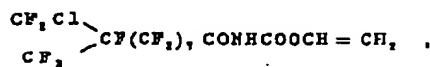
かくして、本発明は、ポリフルオロアルキル基を含む重合しうる化合物、共重合しうる他の各種モノマーおよび架橋性単量体を構成単位として含有する共重合体からなり、該共重合体の分子量が30000以下、制限粘度(η)で0.1以下であることを特徴とする被水被油剤を新規に提供するのである。

本発明の被水被油剤は、被水性能及び被油性能ともに非常に優秀であり、例えば繊維処理において、低濃度でも充分に高い被水被油性を付与可能である。更に本発明の被水被油剤は、100℃以下の低温キュアリングにおいても前記各種性能を良好に発揮し得るものである。

本発明において、PFA基含有の重合し得る化合物(以下、PFA化合物と略記する)としては、従来より公知乃至周知の化合物など、特に限定されず種々のものを例示可能である。例えば、

(3)

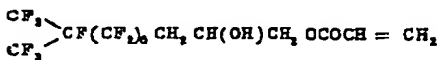
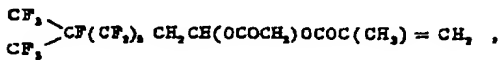
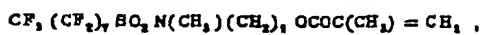
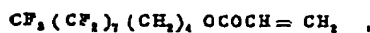
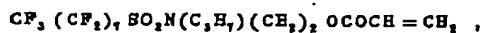
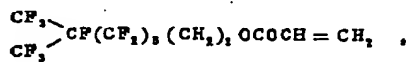
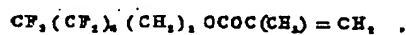
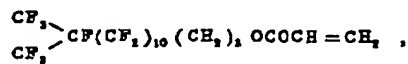
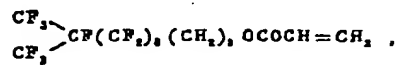
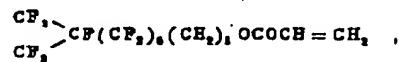
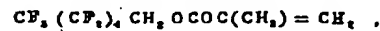
ル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類があげられ得る。また、本発明におけるPFA化合物には、



の如き重合し得る化合物などもあげ得るのであるが、通常は前記の様な末端パーフルオロアルキル基を含有するものの方が望ましい。

而して、PFA化合物としては、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2\text{R}_f$ (但し、式中の R_f は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で表わされるパーフルオロアルキル基、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ で表わされるアルキレン基を示し、 n は5~16の正の整数、 m は1~10の正の整数である)で表わされる化合物が、本発明において好適な具体例として例示され得る。尚、 n は6~13、 m は2~4の正の整数であるものが、特に望ましいPFA化合物である。

(5)



の如き炭素数4~20個のパーフルオロアルキ

(4)

本発明の被水被油剤共重合体は、前記PFA化合物、共重合させる他の各種モノマー、および種々の架橋性単量体を構成単位として含有するものが望ましい。かかる架橋性単量体としては、被処理物との間に付加あるいは縮合反応により共有結合を形成しうる官能基を有するモノマーあるいは酸化触媒などの作用により共重合体を三次元硬化せしめうる官能基を有するモノマーが広範囲にわたつて例示され得る。例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アジリジニルアクリレート、アジリジニルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンメタクリルアミド、エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなど。

(6)

があげられる。好適な架橋性単量体としては、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CONHCH}_2\text{OH}$ (式中 R^1 は水素原子又はメチル基) の γ -ノチロールアクリルアミド、 γ -メチロールメタクリルアミドが例示される。

本発明における共重合体について、PFA化合物の共重合割合は、少なくとも40重量多、特に50～80重量多程度が適当である。又、他の共重合しうる各種モノマーの共重合割合は、5～40重量多、特に10～30重量多程度が適当である。更に、架橋性単量体の共重合割合は少量で良く、通常は1～10重量多、特に2～5重量多程度が適当である。架橋性単量体は、多すぎると撥水撥油性が低下し、少なすぎると耐久性の低下などの難点を生ずる。勿論、PFA基含有モノマーが少なすぎる場合には、撥水撥油性能を良好に発揮し得なくなる。

本発明における共重合体は、PFA化合物、架橋性単量体の他に、更にエチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリルアミド、メ

(7)

量の場合には、低温(100℃以下)の熱処理で造膜性が悪く、撥水撥油性の発揮が低温キュアリングで困難になる。そして、通常は分子量3,000以上、好ましくは5,000以上のものが採用される。かかる分子量は、メルカプタン類などの連鎖移動剤、溶媒や重合温度などで制御可能であるが、一般的にはメルカプタン類、例えば α -ヘキシルメルカプタン、 α -オクタメルカプタン、 α -ドデシルメルカプタン、 α -ヘキサデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタンなどによるのが容易で望ましい。

本発明の共重合体を得るためには、種々の重合反応の方式や条件が任意に選択でき、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合、光重合など各種の重合方式のいずれをも採用できる。例えば、共重合しようとする化合物の混合物を、界面活性剤などの存在下に水に乳化させ、攪拌下に共重合させる方法が採用され得る。重合開始剤として、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き各種の重合開始剤、更

(9)

タクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、アクリル酸又はメタクリル酸の低級又は高級アルキルエステル、ベンジルアクリレート又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、無水マレイン酸、ブタジエン、イソプレン、クロロブレンの如き各種の重合し得る化合物の一種又は二種以上を、共重合体の構成単位として共重合させることによつて得られる。これら適宜の重合し得る化合物を適宜選定して共重合させることによつて、撥水撥油性、耐久性以外に、耐ドライソイル性、耐摩耗性、選択溶解性、柔軟性、触感など種々の性質を適宜に改善し得るのである。

本発明においては、撥水撥油性共重合体の分子量を3,000以下(極限粘度(η)で0.1以下)、好ましくは2,000以下(極限粘度(η)で0.08以下)にすることが重要である。余りに高分子

(8)

には γ -線の如き電離性放射線などが採用され得る。また、界面活性剤としても、陰イオン性、陽イオン性あるいは非イオン性の各種乳化剤のほとんど全てを使用できる。而して、原料の重合し得る化合物を、適当な有機溶剤に溶かし、重合開始剤(使用する有機溶剤に溶ける過酸化物、アゾ化合物或いは電離性放射線など)の作用により、溶液重合させることも出来る。溶液重合に好適な溶剤は、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、メチルクロロホルムなどである。溶液重合法或いは乳化重合法によつて、エアゾール型、有機溶剤型或いはラテックス型の撥水撥油性が直接製造され得る。

かくして得られる本発明の共重合体よりなる撥水撥油性は、常法に従つて乳液、溶剤溶液、エアゾールなど任意の形態に調製される。例えば、前記の如く、乳化重合法によつて水性乳液が、又溶液重合によつて溶剤溶液型が直接に調製され得る。また、溶剤溶液型の場合は、塊

(10)

状重合法や乳化重合法など他の重合形式で得た共重合体を、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及びテトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンの如き塩非化剤和炭化水素類などの適当な有機溶剤の1種または2種以上の混合物中に溶解させても調製され得る。また、エアゾール型のものは、前記の如き溶液型の溶剤溶液を調製し、更にこれにジクロロジフルオロメタン、モノフルオロトリクロロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン等の噴射剤を添加して適当な容器に充填すれば良い。

本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類や前記調製形態（溶剤溶液型、エアゾール型など）などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、水性乳濁液や溶剤溶液型のものである場合には、浸漬塗布等の如き被加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用され得る。又、必要な

(11)

アセテートの如き半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、或いはこれらの混合繊維の織物があげられる。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示してある。即ち、撥水性は JIS Z 1005 のスプレー法による撥水性 β （下記第1表参照）をもつて表わし、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判定する（AATCC-TM 118-1966）。

第 1 表

撥水性 β	状 態
100	表面に付着浸潤のないもの
90	表面にわずかに付着浸潤を示すもの
80	表面に部分的浸潤を示すもの
70	表面に浸潤を示すもの
60	表面全体に浸潤を示すもの
0	裏面が完全に浸潤を示すもの

(13)

らば適当なる溶剤剤と共に適用し、キユアリングを行なつても良い。尚、エアゾール型の撥水撥油剤では、これを単に被処理物に噴射吹き付けするだけで良く、直ちに乾燥して充分な撥水撥油性を発揮させ得る。更に、本発明の撥水撥油剤は、他の重合体ブレンダーを混合しても良く、他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤など適宜添加剤を添加して併用することも勿論可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例をあげることが出来る。例えば、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスチックなどがある。而して、繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、

(12)

第 2 表

撥油性	試 験 溶 液	表面張力 dyne/cm 25°C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン 35, Nujol 65 混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	

尚、撥水性 β 、撥油性に、+印を付したものは、それぞれの性能がわずかに良好なものを示す。

参考例 1

この例では、本発明の共重合体を製造するための乳化重合の典型的な方法を PFA 化合物、塩化ビニリデン、N-メチロールアクリルアミドの三元共重合体の具体例にて説明する。

攪拌機を装置したガラス製オートクレーブ

(14)

(内容積14)中に $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$
 ($n=6\sim 12$, 平均9) 140g, 塩化ビニリデン
 56g, N-メチロールアクリルアミド4g, ヒー
 ドデシルメルカプタン 25g, 脱酸素した純水
 400g, アセトン100g, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}(\text{CH}_3)_2$
 $\cdot \text{CH}_2\text{COO}^{(-)}$ ($n=8\sim 16$, 平均13) 6g,
 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COO}^{(-)}$ 6g, アゾビスイソブチル
 アミジン-2塩酸塩3gを入れ、攪拌気流下
 に攪拌することによって充分乳化分散させる。
 次に反応容器の温度を徐々に上げていき、攪拌
 下に60℃で15時間共重合反応せしめる。得
 られたラテックスは固形分濃度28.5%であつ
 た。このラテックスからポリマーを分離し、ベン
 ソトリフルオライドに溶解させた時の30℃
 における[η]は0.070であつた。

実施例1～5及び比較例1～3

ポリエステル布を試験布として使用する。本
 発明による撥水撥油性共重合体及び本発明品以
 外の撥水撥油剤を水で希釈して濃度0.12重量%
 の乳濁液を調整した後、各試験布を乳濁液に

(15)

2秒間浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を
 絞ってウェットピットアップを90%とした。
 次に100℃で3分間乾燥することにより撥水
 撥油処理した。かくして得られる被処理布につ
 いて撥水撥油性能を測定した。結果を第3表に
 示す。尚、第3表中においてFMAは
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ($n=5\sim 11$,
 平均8), VdCl_2 は塩化ビニリデン、EHMAは
 2-エチルヘキシルメタクリレート、GMAはグリシ
 ジルメタクリレート、VCは塩化ビニル、
 N-MAMはN-メチロールアクリルアミド、
 ヒーDoSBはヒーデシルメルカプタンをそれぞ
 れ表わしている。

[η]はベンソトリフルオライド中30℃で測
 定した。

(16)

第 3 表

		撥水撥油剤 (共重合割合, 重量%)			[η] (濃度%)	撥油性	撥水性
		FMA	VdCl ₂	N-MAM			
実 施 例	1	70	28	2	0.050	5 ⁺	100
	2	70	28	2	0.070	5	100
	3	70	27.5	0.5	0.082	4	90 ⁺
	4	70	28	2	0.069	4	90
	5	70	18	10	0.080	5 ⁺	100
比 較 例	1	70	28	2	0.160	3	70
	2	70	28	2	0.153	2 ⁺	70 ⁻
	3	70	28	2	0.251	1	50 ⁺

代理人 内 田 明
 代理人 萩 原 亮 一

(17)